

油页岩类物质流化床干馏及脱碳工艺

技术领域

5 本发明属于煤化工领域，涉及一种油页岩类物质的流化床干馏及脱碳工艺和装置。

背景技术

油页岩是一种沉积岩，其中含有丰富的有机质使每吨油页岩能产生至少 38 升页岩油，即油页岩中含有 2%-30%不等的页岩油。近年来世界范围的研究表明，油页岩是一个储量丰富但几乎还未被很好利用的资源。据估计，全世界大约有 30000 亿桶原油储藏在油页岩中，该部分原油又称为页岩油。但只有不到 2000 亿桶能被我们现有的技术所利用。

15 目前，从油页岩中提炼油要比原油贵得多。所以在将来的几十年中，由于开采技术、资金和环境问题，油页岩的提炼还不能完全代替原油在石化燃料市场上的地位。另外，油页岩因产地不同无机物(或称油页岩的母质)含量差异较大，无机物(母质)大部分为硅铝氧化物。脱除有机物和碳后，硅铝含量高而其它杂质含量低的母质可以作为催化剂载体，其它杂质含量高的母质可以作为建筑材料。

油页岩和煤矸石通常是煤的伴生矿，随煤采出后大部分被作为废弃物堆放，堆积的油页岩或煤矸石不仅占用土地，而且容易发生自燃。

20 煤矸石和油页岩有很多相似之处，但煤矸石中有机物含量很少，碳含量较多。褐煤、泥煤、泥炭等也含有较多有机物，经干馏后可以得到煤焦油，煤焦油类似重质石油。

25 现有处理油页岩的工业化技术是将油页岩粉碎后作为发电燃料、锅炉燃料，现有技术包括：固体热载体提取页岩油和气体热载体提取页岩油技术。固体热载体提取页岩油技术主要缺点是装置磨损严重、开工周期短、能量回收困难。气体热载体提取页岩油技术能耗高、有粉尘污染。

其他一些现有技术多为一步法流化燃烧或循环流化燃烧，也很少涉及到油页岩母质的利用。

中国专利申请 CN 91102884 公开了一种油页岩矿物质的脱除转化工艺，其主

确 认 本

要内容是采用强酸强碱对油页岩进行预处理，提高其燃烧性能和化工利用性能，该专利主要缺点是处理过程采用强酸强碱使操作危险性增加，对环境有一定污染，只是一个预处理过程。

中国专利申请 CN93102071 公开了一种从油页岩或其它类似物这样的劣质固体燃料中生产可燃气体的方法。该专利技术采用沸腾床工艺，其主要缺点是将全部页岩油裂解成可燃气体，无法充分回收利用页岩油中的芳烃类物质，无法生产高附加值的芳烃产品或石油化工原料。

由于石油资源危机的出现，寻找新能源的工作异常活跃，太阳能、氢能、风能、潮汐、核能等正在研发之中或部分应用。

综上所述，目前世界仍然缺乏足够的能源供应。因此本领域迫切需要开发有效利用油页岩类物质的新技术，尤其是提取液态油品的技术。

发明内容

本发明的目的就是提供一种低成本的、有效的从油页岩类物质中提取液态油品的的方法。

在本发明的第一方面，提供了一种油页岩类物质的加工方法，包括步骤：

(a)将粉状油页岩类物质在流化床反应器内干馏脱油，产生油气和脱油后的油页岩；

(b)回收产生的油气。

在另一优选例中，所述的方法还包括步骤：

(c)有氧条件下(氧气含量为全部气体体积的 15-35%)，于反应压力 0.1~0.6Mpa、500-800℃和气固体积比 1.0-20.0: 1 的条件下，对脱油后的油页岩在流化床反应器内进行脱碳，从而获得热量和脱油脱碳后的油页岩。

在另一优选例中，所述的粉状油页岩类物质的平均粒径约为 50-500 微米，更佳地约为 60-200 微米。

在另一优选例中，步骤(a)的条件是反应压力 0.1~0.6Mpa、400-800℃和气固体积比 1.0-20.0: 1。

在另一优选例中，所述的方法还包括步骤：将回收的油气进行分馏，从而产

生塔顶气、汽油馏分、柴油馏分、煤沥青和重质页岩油；并将重质页岩油送回用于干馏脱油的流化床反应器循环利用。

在另一优选例中，所述的方法还包括步骤：对产生的塔顶气进行分离，从而获得排出干气、液化气和凝析油；并且将一部分高温的排出干气送回用于干馏脱油的流化床反应器循环利用。

在另一优选例中，所述的油页岩类物质包括：油页岩、煤、煤矸石、泥煤、泥炭、或其混合物。

在另一优选例中，步骤(a)和(c)中的流化床反应器选自下组：提升管反应器、间歇式流化釜反应器、鼓泡式流化床反应器、移动床反应器。

10 在本发明的第二方面，提供了一种用于对油页岩类物质进行加工的装置，它包括：

(a) 干馏脱油流化床反应器，它具有油页岩类物质的入口、重质页岩油入口、高温干气入口，以及油气出口和脱油后的油页岩的出口；

15 (b) 一分馏塔，它具有与干馏脱油流化床反应器的油气出口相连的管道和入口，以及馏分出口；

(c) 脱碳流化床反应器，它具有与干馏脱油流化床反应器的脱油后油页岩出口相连的管道和入口，还具有空气入口、烟气出口和脱油脱碳后油页岩的出口。

在另一优选例中，所述装置还包括对(d)气体分离罐，用于进一步分离分馏塔(c)产生的气体物质。

20

附图说明

图 1 是本发明油页岩流化床脱油脱碳工艺流程简图。

其中各符号表示：1-块状油页岩，2-二级粉碎机，3-粉状油页岩，4-干馏反应器，5-油气，6-高温干气，7-重质页岩油，8-脱油后油页岩，9-烟气，10-脱碳反应
25 器，11-高温空气，12-脱油脱碳后油页岩，13-分馏塔，14-塔顶气，15-汽油馏分，16-柴油馏分，17-煤沥青，18-排出干气，19-液化气，20-气体分离罐，21-凝析油。

具体实施方式

本发明人经过广泛而深入的研究，将油页岩干馏和重质页岩油裂解在同一反

应器中同步完成，脱油后的油页岩在另一反应器中完成脱碳。这样，不仅获得的页岩油可以生产高附加值的芳烃产品、化工轻油、燃料气。而含硫、氮的废气可以通过能量回收并净化后排放，几乎不会造成环境污染。设置能量回收系统除了向系统提供能量外，还可利用过剩热量向外提供能量。

5

本发明的原理如下：粉状油页岩在流化状态下，用高温干气和/或高温蒸汽为热载体和流化介质，将油页岩中所含的页岩油气化，同时干气对油页岩中的有机物还有一定的溶解作用，即流化干馏脱油。分离出页岩油后的粉体在富氧的条件下，用高温空气流化并燃烧油页岩中的碳，即流化脱碳。脱炭反应器产生的高温
10 烟气设置能量回收系统，即烟气轮机和余热锅炉系统。经能量回收后的烟气在经过净化脱出硫氮等化合物后排放。

本发明的工艺流程简述为：大块的油页岩进行物理粉碎，控制粉碎后的粉状粒度分布，其平均粒径约为 50-500 微米，更佳地约为 60-200 微米(95%或更高比例的颗粒的粒度分布范围通常为 1-1000 微米，最好在 50-800 微米之间)。将粉体
15 油页岩送入干馏反应器，用蒸汽和/或干气对粉体油页岩流化干馏，同时将重质的页岩油送入干馏反应器中，在高温下发生裂解反应。干馏反应器生成的油气冷凝冷却后，分离出气态烃然后分馏成不同馏分；汽柴油馏分经进一步深加工可以生产汽柴油调和组份、化工轻油、燃料油、芳烃产品等，重油馏分可以进一步热裂化生产轻质油也可以直接生产煤沥青。从干馏反应器送出的干馏后油页岩粉体送
20 入脱碳反应器，引入适量热空气进行烧碳反应，彻底除去碳，烟气经热量回收和净化后排放，粉体经冷却后存放，其炭含量小于 0.5%。

可用于本发明的流化床没有特别限制。优选的流化床反应器有提升管反应器、间歇式流化釜反应器、鼓泡式流化床反应器、移动床反应器，最好为提升管反应器。提升管反应器根据原料性质和目的产品不同可以设置 2-4 个，最好为 2 个。
25 提升管反应器顶部宜设 2-4 级旋分，以便最大程度减少烟尘排放。

本发明所述的流化床反应器反应条件为：压力 0.1-0.6Mpa(常压或加压)，操作温度 400-800℃，气固比 1.0-20.0: 1(v/v)(更佳地 2: 1-10: 1)。另外，脱碳流化床反应器的温度可稍高，例如 500-800℃。

油页岩的粉碎化可用常规的粉碎设备进行。通常，本发明所述的油页岩粉碎

包括大块破碎和粉碎二阶段。

首先，大块的油页岩采用破碎机械破碎成粒径小于 5 厘米的碎料，最好破碎成小于 3 厘米的碎料。

接着，这些碎料采用雷蒙磨、气流粉碎机等精粉碎机械粉碎成 50-300 微米的粉状。

干馏脱油可以采用高温干气、高温蒸汽作为输送粉状油页岩类物质的介质和加热载体。在干馏反应段还可以引入重质页岩油进行热裂化反应。干馏反应器操作温度通常在 400-800℃ 之间。

本发明方法也可以用来加工煤矸石等含碳固体。当加工含油煤时，工艺流程和加工油页岩时相同，脱油脱碳后的固体物质根据化学组成不同进行综合利用。当加工煤矸石时，可以不设脱油反应器。

用本发明方法产生的页岩油可进一步生产高附加值的芳烃产品、汽油馏分、柴油馏分、重质页岩油、煤沥青等产品。

用本发明方法生产的重质页岩油包括大于 350℃ 的页岩油馏分，350-500℃ 馏分和/或其间的一段馏分等。重质页岩油可以进入干馏反应器热裂化，也可以生产煤沥青、防腐涂料、烧制瓷器的燃料等。

以下结合工艺流程图 1 进行详细说明。

块状油页岩 1 经二级粉碎机 2 粉碎成粉状油页岩 3 并输送到干馏反应器 4，高温干气 6 和重质页岩油 7 从底部进入干馏反应器 4 并在其中分别进行干馏脱油和热裂化反应。

脱油后的油页岩 8 送入脱碳反应器 10，高温空气 11 从底部进入脱碳反应器 10，在流化状态下将油页岩上残留的碳彻底燃烧，烟气 9 从顶部排出，经热回收和净化后放空，脱油脱碳后的油页岩 12 从上部排出经冷却后储存。

干馏反应器 4 顶部排出的油气 5 经冷凝冷却后送入分馏塔 13，在分馏塔 13 中分馏成塔顶气 14、汽油馏分 15、柴油馏分 16、重质页岩油 7、和煤沥青 17。分馏塔顶气 14 在气体分离罐 20 中分成干气 6、排出干气 18、液化气 19、凝析油 21。

本发明的主要优点是：油页岩流化干馏和重质页岩油裂解在同一反应器中同

步完成，脱油后的油页岩在另一反应器中完成脱碳。页岩油可以生产高附加值的芳烃产品、化工轻油、燃料气，做到物尽其用。含硫、氮的废气可以通过能量回收并净化后排放，几乎不会造成环境污染，设置能量回收系统后本发明总体热量过剩，可以向外提供能量。油页岩只需进行物理粉碎，无需化学处理。

5

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非注明，否则百分比为重量百分比。

10

实施例 1

某地油页岩含油率 10%，高龄土(主要为氧化铝氧化硅)总含量达 85%，碳含量 5%。

工艺流程为两个提升管流化床反应器，一个为干馏反应器，另一个为脱碳反
15 应器。大于 400℃重质页岩油进入干馏反应器热裂化。提升管顶部设沉降器，沉降器内设两级旋分，烟气进入热量回收部分之前设第三级旋分。

工艺条件如下：

1) 干馏反应器

反应压力 0.15Mpa(表压，对应于 1 大气压加上 0.15Mpa)，反应温度 500℃，
20 气固比 4.0: 1(v/v)

2) 脱碳反应器

反应压力 0.15Mpa(表压，对应于 1 大气压加上 0.15Mpa)，反应温度 680℃，
气固比 4.0: 1(v/v)

3) 粉碎部分

25 采用辊式破碎机将油页岩破碎成直径小于 3 厘米的碎块，再用高压磨粉机粉碎成 50-400 微米的粉状，平均粒径约为 150 微米。

4) 分馏

采用常减压流程。

将油页岩经二级粉碎成为 50-400 微米的粉状，采用干气将粉状油页岩输送到

干馏反应器中，在上述的工艺条件下将油页岩中的油干馏气化，同时将重质页岩油热裂化。脱油后的油页岩采用蒸汽送入脱碳提升管反应器中，在上述工艺条件下彻底燃烧碳，冷却后作为高龄土产品(炭含量 0.2%)。烧碳烟气采用烟机回收热量，再经过饱和熟石灰水洗涤后排放。干馏反应器顶部油气经冷凝冷却后送入分
5 馏塔分馏切割，产品分布为：干气和液化气 20%，65-180℃化工轻油 40%，180-350℃柴油调和组份 20%，大于 350℃重质页岩油 20%，其中 10%的大于 350℃重质页岩油进入干馏反应器热裂化，剩余部分作为煤沥青产品。

在本实施例中，完全依靠自身能量回收系统除了向系统提供能量外，还将产生过剩热量向外提供能量。

10 由于油页岩母质基本上是品位较高的高龄土，本实施例经脱油脱碳后还生产出高品质高龄土产品，同时得到部分化工轻油、柴油调和组份、液化气、煤沥青、少量芳烃产品。最终产品有：优质高龄土、液化气、化工轻油、柴油调和组份、少量煤沥青。

15 与现有流化燃烧法相比，产品种类多，油页岩母质可以很好利用，提升管工艺操作弹性大，烟尘排放量小。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所
20 附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种油页岩类物质的加工方法，其特征在于，包括步骤：

(a)将粉状油页岩类物质在流化床反应器内干馏脱油，产生油气和脱油后的油

5 页岩；

(b)回收产生的油气。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括步骤：

(c)有氧条件下，于反应压力 0.1~0.6Mpa、500-800℃和气固体积比 1.0-20.0: 1 的条件下，对脱油后的油页岩在流化床反应器内进行脱碳，从而获得热量和脱
10 油脱碳后的油页岩。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的粉状油页岩类物质的平均粒径为 50-500 微米。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述的粉状油页岩类物质的平均粒径 60-200 微米。

15 5.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(a)的条件是反应压力 0.1~0.6Mpa、400-800℃和气固体积比 1.0-20.0: 1。

6.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括步骤：将回收的油气进行分馏，从而产生塔顶气、汽油馏分、柴油馏分、煤沥青和重质页岩油；并将重质页岩油送回用于干馏脱油的流化床反应器循环利用。

20 7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，还包括步骤：对产生的塔顶气进行分离，从而获得排出干气、液化气和凝析油；并且将一部分高温的排出干气送回用于干馏脱油的流化床反应器循环利用。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的油页岩类物质包括：油页岩、煤、煤矸石、泥煤、泥炭、或其混合物。

25 9.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(a)和(c)中的流化床反应器选自下组：提升管反应器、间歇式流化釜反应器、鼓泡式流化床反应器、移动床反应器。

10. 一种用于对油页岩类物质进行加工的装置，其特征在于，它包括：

(a) 干馏脱油流化床反应器，它具有油页岩类物质的入口、重质页岩油入口、

高温干气入口，以及油气出口和脱油后的油页岩的出口；

(b)一分馏塔，它具有与干馏脱油流化床反应器的油气出口相连的管道和入口，以及馏分出口；

(c)脱碳流化床反应器，它具有与干馏脱油流化床反应器的脱油后油页岩出口
5 相连的管道和入口，还具有空气入口、烟气出口和脱油脱碳后油页岩的出口。

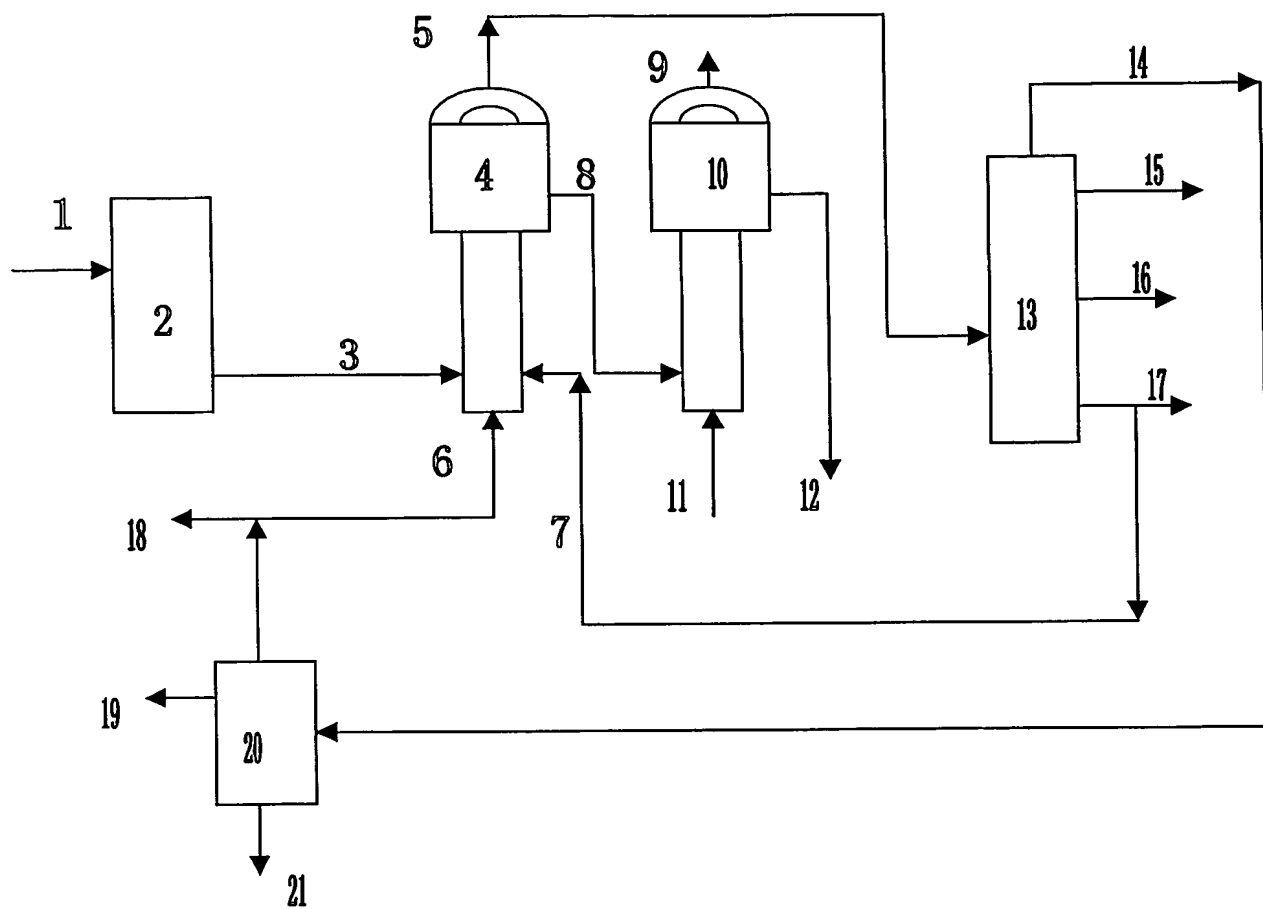


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2004/001361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7):C10B53/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC(7):C10B53/06,C10B53/04,C10B53/00,C10G1/02,C10G1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI,CNPAT:油页岩, 煤, 煤矸石, 泥煤, 泥炭, 干馏, 油
WPI,EPODOC,PAJ:oil shale,coal,coal gangue,peat,dry distillation,oil

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN87103386A(IND RES INST)27.July.1988(27.07.1988)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17.February.2005(17.02.2005)	Date of mailing of the international search report 17 · MAR 2005 07 · 03 · 2005
Name and mailing address of the ISA/ 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Jing Dewu Telephone No. 86-10-62084733

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2004/001361

CN87103386A 27.07.1988 NONE

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2004/001361

A. 主题的分类

IPC(7):C10B53/06

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC(7):C10B53/06,C10B53/04,C10B53/00,C10G1/02,C10G1/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI,CNPAT:油页岩, 煤, 煤矸石, 泥煤, 泥炭, 干馏, 油

WPI,EPODOC,PAJ:oil shale,coal,coal gangue,peat,dry distillation,oil

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN87103386A(工业技术院)27.7 月 1988(27.07.1988)	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☐ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

17.2 月 2005(17.02.2005)

国际检索报告邮寄日期

17.3 月 2005 (17.03.2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

经德伍

电话号码: (86-10)62084733

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2004/001361

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN87103386A	27.07.1988	无	